

IChO 1977

Теоретические задачи и решения · Братислава, Чехословакия · 8 теоретических задач с полными решениями

eulersolve.org/icho/1977/

Задача 1: Соли $M_2S_2O_x$ кислородсодержащих кислот серы

Сравните три соли состава $M_2S_2O_x$, где x принимает три различных небольших целочисленных значения, а M — щелочной металл. К каждой из трёх солей относятся некоторые из следующих утверждений:

- a) Для аниона характерна связь $O-O$.
- b) Для аниона характерна связь $S-S$.
- c) Для аниона характерна связь $S-O-S$.
- d) Она образуется при термическом разложении гидросульфата.
- e) Она образуется при анодном окислении гидросульфата.
- f) Она образуется при реакции водного раствора сульфита с серой.
- g) Её водный раствор растворяет бромид серебра.
- h) При нейтрализации её водного раствора гидроксидом MOH образуется сульфат M_2SO_4 .
- i) В водном растворе она способна окислять соль $Mn(II)$ до перманганата.

Задания:

1.1 Впишите правильные значения x в формулы, приведённые в таблице, и обозначьте в соответствующих клетках подходящими буквами те утверждения, которые применимы к каждой из данных солей:

$M_2S_2O_{\square}$					
$M_2S_2O_{\square}$					
$M_2S_2O_{\square}$					

1.2 Напишите структурные формулы анионов трёх указанных солей и укажите в них σ -связи и π -связи.

1.3 Напишите химические уравнения процессов, описанных в утверждениях под буквами d, e, f, g, h, i.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 1.1

Соль	x	Применимые утверждения
Тиосульфат, $M_2S_2O_3$	3	b, f, g
Дисульфат (пиросульфат), $M_2S_2O_7$	7	c, d, h
Пероксодисульфат, $M_2S_2O_8$	8	a, e, i

Их можно разместить в трёх строках бланка ответов в указанном порядке; неиспользованные клетки для утверждений остаются пустыми.

• 1.2

Следующие записи SMILES задают общепринятые структуры Льюиса анионов. Противоионы не указанного щелочного металла опущены.

Анион	SMILES	σ -связи	Формальные π -связи
Тиосульфат, $S_2O_3^{2-}$	[O-]S(=O)(=O)[S-]	4	2
Дисульфат, $S_2O_7^{2-}$	[O-]S(=O)(=O)OS(=O)(=O)[O-]	8	4
Пероксодисульфат, $S_2O_8^{2-}$	[O-]S(=O)(=O)OOS(=O)(=O)[O-]	9	4

• 1.3

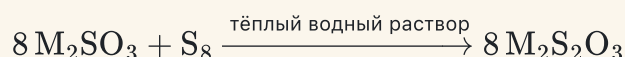
d) Термическая конденсация:



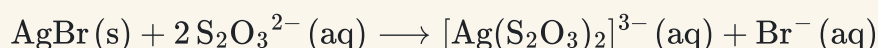
e) Анодное окисление:



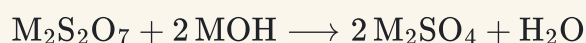
f) Реакция с серой:



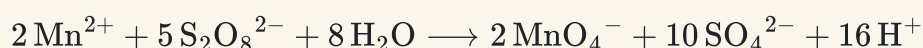
g) Растворение за счёт комплексообразования:



h) Нейтрализация:



i) Окисление марганца(II):



Решение

1.1 Определение солей

Тиосульфат, $M_2S_2O_3$. При добавлении серы к водному раствору сульфита присоединяется концевой атом серы, непосредственно связанный с центральным атомом серы. Поэтому образующийся тиосульфат-анион содержит связь S—S и соответствует утверждениям **b** и **f**. Он

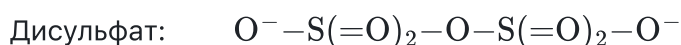
также образует растворимый комплекс серебра(I), благодаря чему его раствор растворяет бромид серебра: **g**.

Дисульфат, $M_2S_2O_7$. При нагревании двух формульных единиц гидросульфата щелочного металла отщепляется одна молекула воды. Образующийся анион содержит два атома серы, соединённых мостиковым атомом кислорода, что даёт фрагмент $S-O-S$. Таким образом, применимы утверждения **c** и **d**. В воде дисульфат гидролизуетсся с образованием гидросульфата; при последующей нейтрализации образуется сульфат, что объясняет утверждение **h**.

Пероксодисульфат, $M_2S_2O_8$. Этот анион содержит две группы, производные от сульфата, соединённые пероксидной связью $O-O$. Он образуется при анодном окислении гидросульфата, поэтому применимы утверждения **a** и **e**. Его сильные окислительные свойства позволяют превращать марганец(II) в перманганат, что соответствует утверждению **i**.

1.2 Структуры и определение типов связей

Подходящий набор общепринятых структурных формул Льюиса:



В этих формулах каждая запись $S(=O)_2$ обозначает два отдельных концевых атома кислорода, каждый из которых изображён с двойной связью с серой. Каждая одинарная связь является σ -связью; каждая двойная связь содержит одну σ -связь и одну π -связь.

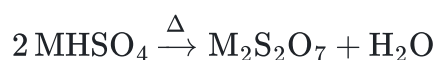
- **Тиосульфат:** три связи $S-O$ и одна связь $S-S$ дают **четыре σ -связи**. Две изображённые двойные связи $S=O$ дают **две π -связи**.
- **Дисульфат:** каждый атом серы имеет четыре соседних атома кислорода, что в сумме даёт **восемь σ -связей**. Мостиковый атом кислорода участвует в двух одинарных связях $S-O$. Четыре двойные связи $S=O$ с концевыми атомами кислорода дают **четыре π -связи**.
- **Пероксодисульфат:** восемь связей $S-O$ и пероксидная связь $O-O$ дают **девять σ -связей**. Четыре двойные связи $S=O$ с концевыми атомами кислорода дают **четыре π -связи**.

Четыре соседних атома вокруг центральных атомов серы расположены приблизительно тетраэдрически; записанные формулы не подразумевают плоского строения. Двойные связи и заряды на концевых атомах представляют собой формальное описание по Льюису: резонанс делокализует связи и заряд по положениям концевых атомов кислорода, поэтому рисунки не подразумевают постоянно локализованных π -связей.

1.3 Объяснение реакций и расстановка коэффициентов

d) Термическое разложение гидросульфата

Две формульные единицы гидросульфата конденсируются с отщеплением одной молекулы воды. Оставшийся атом кислорода соединяет два атома серы, образуя дисульфат:



е) Анодное окисление гидросульфата

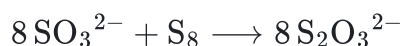
При окислении на аноде происходит отдача электронов:



В уравнении соблюдается баланс как атомов, так и заряда: суммарный заряд каждой стороны равен -2 . Сера сохраняет степень окисления $+6$; при образовании пероксидной связи степень окисления двух атомов кислорода изменяется с -2 до -1 .

ф) Реакция сульфита с серой

Сульфит присоединяет по одному дополнительному атому серы на анион. Если записать простое вещество серу в виде циклооктасеры, получим ионное уравнение с целочисленными коэффициентами:



Циклооктасера имеет SMILES `S1SSSSSSS1`; её кольцо обычно принимает неплоскую конформацию «короны», которую эта запись SMILES не задаёт.

г) Растворение бромида серебра

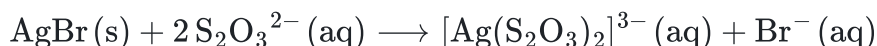
Избыток тиосульфата связывает серебро(І), образуя **бис(тиосульфато)аргентат(І)**, $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$.

Его запись SMILES с донорно-акцепторными связями:



Стрелки обозначают передачу электронных пар от концевых атомов серы к серебру(І). В общепринятом изображении с координационным числом два расположение сера–серебро–сера приблизительно линейное; SMILES фиксирует порядок соединения атомов, а не этот угол.

Комплексообразование снижает концентрацию свободных ионов серебра, смещая равновесие растворения в сторону растворённого серебра:



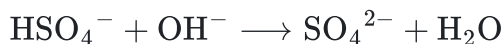
Суммарный заряд обеих сторон равен -4 .

h) Нейтрализация водного раствора дисульфата

Сначала дисульфат гидролизуется:



Затем гидросульфат нейтрализуется:



Сложение первого уравнения с удвоенным вторым даёт:



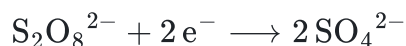
Добавление противоионов щелочного металла даёт молекулярное уравнение, приведённое в разделе «Ответы».

і) Окисление марганца(ІІ) до перманганата

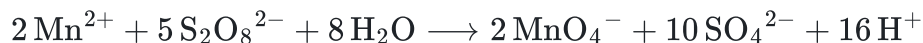
Степень окисления марганца изменяется с $+2$ до $+7$, при этом каждый атом марганца отдаёт пять электронов:



Каждый пероксодисульфат-ион принимает два электрона:



Умножение полуреакции марганца на два, а полуреакции пероксодисульфата на пять позволяет сократить десять электронов:



Таким образом, требуемое молярное соотношение составляет **пять пероксодисульфат-ионов на два иона марганца(II)**. Это окисление обычно проводят в кислом растворе при нагревании и в присутствии катализатора — серебра(I).

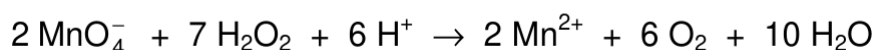
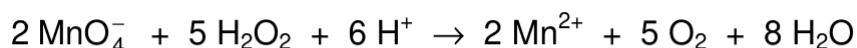
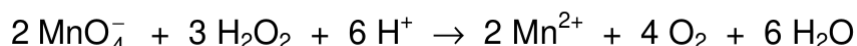
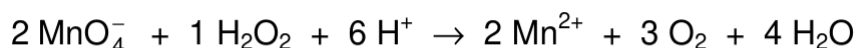
Для полноты ниже указаны остальные химические частицы, используемые в этих уравнениях. Запись SMILES бромида серебра представляет составляющие его ионы, а не его кристаллическую решётку.

Частица	Формула	SMILES
Гидросульфат-ион	HSO_4^-	<chem>OS(=O)(=O)[O-]</chem>
Сульфит-ион	SO_3^{2-}	<chem>[O-]S(=O)[O-]</chem>
Сульфат-ион	SO_4^{2-}	<chem>[O-]S(=O)(=O)[O-]</chem>
Вода	H_2O	<chem>O</chem>
Гидроксид-ион	OH^-	<chem>[OH-]</chem>
Ион водорода, обозначающий кислотность водного раствора	H^+	<chem>[H+]</chem>
Бромид серебра	AgBr	<chem>[Ag+] . [Br-]</chem>
Ион серебра(I)	Ag^+	<chem>[Ag+]</chem>
Бромид-ион	Br^-	<chem>[Br-]</chem>
Ион марганца(II)	Mn^{2+}	<chem>[Mn+2]</chem>
Перманганат-ион	MnO_4^-	<chem>[O-][Mn](=O)(=O)=O</chem>

Решение проверено по официальному решению.

Задача 2: Перманганат и пероксид водорода

При реакции перманганат-ионов с пероксидом водорода в кислом растворе образуется соль Mn(II) и одновременно выделяется кислород:



Вопросы:

1. Возможные соотношения реагентов в приведённых выше уравнениях выражают:

- a) все уравнения ☐
- b) только некоторые из уравнений ☐
- c) только одно уравнение ☐
- d) ни одно ☐

Отметьте правильное утверждение крестиком в соответствующем квадрате и объясните свой выбор.

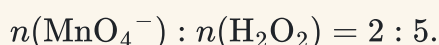
2. Какой из реагентов является окислителем, а какой — восстановителем?

3. Сколько перманганата калия необходимо для выделения 112 cm^3 кислорода при нормальных условиях из избытка пероксида водорода в кислом растворе?

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

1. **с) только одно уравнение:** третье уравнение. Поставьте крестик в квадрате рядом с **с)**. Мольное соотношение реагирующих веществ составляет



2. **Окислитель:** перманганат-ион, MnO_4^- , [O-] [Mn] (=O) (=O)=O.

Восстановитель: пероксид водорода, H_2O_2 , OO.

3. 0.316 g перманганата калия, KMnO_4 , [K+] . [O-] [Mn] (=O) (=O)=O.

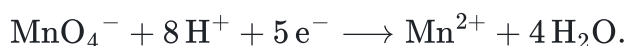
Решение

Другие химические частицы, используемые ниже: ион водорода, H^+ , [H+]; ион марганца(II), Mn^{2+} , [Mn+2]; молекулярный кислород, O_2 , O=O; и вода, H_2O , O. Перманганат калия содержит ионы калия, K^+ , [K+], и перманганат-ионы. Перманганат-ион имеет тетраэдрическое строение; его запись SMILES представляет формальную схему связей, а не геометрию или резонансную делокализацию.

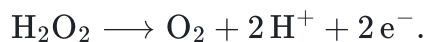
1. Выбор уравнения реакции

Во всех четырёх предложенных уравнениях соблюдаются баланс атомов и суммарного заряда. Чтобы определить уравнение, описывающее указанную окислительно-восстановительную реакцию, необходимо рассмотреть процессы окисления и восстановления.

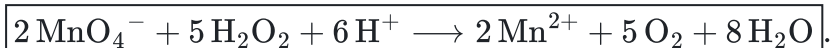
Степень окисления марганца изменяется от +7 в перманганат-ионе до +2, при этом каждый атом марганца принимает пять электронов. Полуреакция его восстановления в кислом растворе имеет вид



Пероксид водорода окисляется до молекулярного кислорода. Степень окисления каждого атома кислорода изменяется от -1 до 0, поэтому каждая молекула пероксида отдаёт два электрона:



После умножения полуреакции восстановления на два, а полуреакции окисления на пять число принимаемых и отдаваемых электронов составляет десять. Складывая полуреакции и сокращая электроны и избыточные ионы водорода, получаем



Таким образом, **третье уравнение** выражает стехиометрию этой окислительно-восстановительной реакции, и правильный ответ — **с**).

2. Определение окислителя и восстановителя

- **Перманганат-ион является окислителем:** он принимает электроны и сам восстанавливается, при этом степень окисления марганца изменяется от $+7$ до $+2$.
- **Пероксид водорода является восстановителем:** он отдаёт электроны и сам окисляется, при этом степень окисления кислорода изменяется от -1 до 0 .

Ионы водорода создают кислую среду; их степень окисления не изменяется.

3. Расчёт необходимой массы перманганата калия

Используя общепринятое значение молярного объёма газа при нормальных условиях,

$$V_m = 22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1},$$

получаем количество вещества кислорода

$$n(\text{O}_2) = \frac{112 \times 10^{-3} \text{ dm}^3}{22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Согласно уравнению реакции, на каждые два моля перманганат-ионов образуется пять молей кислорода. Каждый моль перманганата калия даёт один моль перманганат-ионов, поэтому

$$n(\text{KMnO}_4) = \frac{2}{5}n(\text{O}_2) = 2.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Используя округлённые стандартные атомные массы, получаем

$$M(\text{KMnO}_4) = 39.1 + 54.9 + 4(16.0) = 158.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

Следовательно,

$$m(\text{KMnO}_4) = (2.00 \times 10^{-3} \text{ mol})(158.0 \text{ g mol}^{-1}) = \boxed{0.316 \text{ g}}.$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 3: Изомерные циклобутандикарбоновые кислоты

Буквами **A**, **B**, **C**, **D**, и **E** обозначены изомерные циклобутандикарбоновые кислоты, одна из которых представляет собой рацемическую форму.

Было установлено, что:

- только соединение **C** легко образует циклический ангидрид,
- B** образует циклический ангидрид только при более высоких температурах,

- с) из всех исследуемых кислот только **A** выделяет диоксид углерода при нагревании,
- д) **D** и **E** не изменяются при более высоких температурах,
- е) 2 моль диэтилового эфира малоновой кислоты при взаимодействии с этилатом натрия (EtONa) превращаются в натриевую соль, которая при взаимодействии с дийодметаном (CH_2I_2) даёт тетраэфир $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_8$. Этот новый эфир при взаимодействии с 2 моль этилата натрия и 1 моль дийодметана даёт тетраэфир $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_8$. Последний из упомянутых тетраэфиров путём щелочного гидролиза и последующего подкисления превращают в тетракарбоновую кислоту, которая при нагревании даёт смесь **B** и **E**.

Задания:

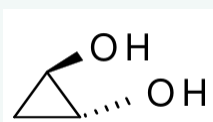
3.1 Приведите формулы, соответствующие буквам **A**, **B**, **C**, **D**, и **E**. Обозначьте группу, находящуюся над плоскостью цикла, с помощью



, а группу, находящуюся под плоскостью, — с помощью



Например:



3.2 Выразите процессы а), б) и с) химическими уравнениями.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

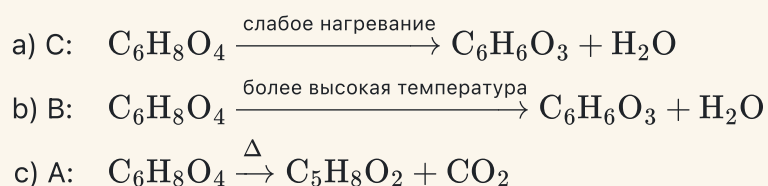
- 3.1** Соответствия следующие:

Буква	Соединение	SMILES
A	Циклобутан-1,1-дикарбоновая кислота	<chem>O=C(O)C1(C(=O)O)CCC1</chem>
B	цис -Циклобутан-1,3-дикарбоновая кислота	<chem>O=C(O)[C@H]1C[C@@H](C(=O)O)C1</chem>
C	цис -Циклобутан-1,2-дикарбоновая кислота, мезо -форма	<chem>O=C(O)[C@H]1[C@@H](C(=O)O)CC1</chem>
D	транс -Циклобутан-1,2-дикарбоновая кислота, рацемат 1:1 энантиомеров (<i>1R</i> , <i>2R</i>) и (<i>1S</i> , <i>2S</i>)	<chem>O=C(O)[C@H]1[C@H](C(=O)O)CC1</chem> и <chem>O=C(O)[C@@H]1[C@@H](C(=O)O)CC1</chem>
E	транс -Циклобутан-1,3-дикарбоновая кислота	<chem>O=C(O)[C@H]1C[C@H](C(=O)O)C1</chem>

Для требуемых рисунков пронумеруйте идеализированное квадратное циклобутановое кольцо по часовой стрелке:

Буква	Положения двух карбоксильных групп	Изображение сплошными и штриховыми клиньями
A	Обе при атоме углерода 1	Один сплошной клин и один штриховой клин
B	При атомах углерода 1 и 3	Два сплошных клина
C	При атомах углерода 1 и 2	Два сплошных клина
D	При атомах углерода 1 и 2	Один сплошной клин и один штриховой клин; рядом покажите зеркальное изображение в равной пропорции
E	При атомах углерода 1 и 3	Один сплошной клин и один штриховой клин

- **3.2** Уравнения реакций с расставленными коэффициентами:



Органическими продуктами соответственно являются:

Процесс	Продукт	SMILES
a)	Циклический ангидрид цис-циклобутан-1,2-дикарбоновой кислоты	<chem>O=C1OC(=O)[C@H]2CC[C@@H]12</chem>
b)	Циклический ангидрид цис-циклобутан-1,3-дикарбоновой кислоты	<chem>O=C1OC(=O)[C@H]2C[C@@H]1C2</chem>
c)	Циклобутанкарбоновая кислота	<chem>O=C(O)C1CCC1</chem>

Низкомолекулярные продукты — вода, O, и диоксид углерода, O=C=O.

Решение

3.1 — Идентификация пяти кислот

Существуют три возможных варианта расположения двух карбоксильных групп в циклобутановом кольце: **1,1**, **1,2** и **1,3**. Для расположений 1,2 и 1,3 в каждом случае существуют цис- и транс-формы. Если считать пару энантиомеров одной рацемической формой, получаются пять веществ, указанных в условии.

Идентификация A.

1,1-Изомер содержит две карбоксильные группы, присоединённые к одному и тому же атому углерода, — характерное расположение для замещённой малоновой кислоты. При нагревании он может терять одну карбоксильную группу в виде диоксида углерода с замещением этой группы водородом. Следовательно,

A — циклобутан-1,1-дикарбоновая кислота.

Синтез, описанный в наблюдении e), позволяет определить, какими позиционными изомерами являются **B** и **E**.

Исходные реагенты — диэтилмалонат, $\text{CCOC}(=\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{OCC}$; этилат натрия, $[\text{Na}^+] \cdot \text{CC}[\text{O}^-]$; и дийодметан (йодистый метилен), $\text{C}(\text{I})\text{I}$. Этанол, CCO , и йодид натрия, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{I}^-]$, являются сопутствующими продуктами стадий алкилирования.

Этилат-ион отщепляет кислотный протон метиленовой группы от каждой из двух молекул диэтилмалоната. Затем их атомы углерода замещают два йодид-иона одной молекулы дийодметана, образуя фрагмент



Здесь Et обозначает этильную группу. Продукт — **тетраэтилпропан-1,1,3,3-тетракарбоксилат**, $\text{CCOC}(=\text{O})\text{C}(\text{CC}(\text{C}(=\text{O})\text{OCC})\text{C}(=\text{O})\text{OCC})\text{C}(=\text{O})\text{OCC}$. Суммарное уравнение реакции с расставленными коэффициентами имеет вид



Его молекулярная формула согласуется с указанной формулой $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_8$.

Каждый концевой атом углерода малонатного фрагмента по-прежнему несёт один атом водорода. Отщепление этих двух атомов водорода двумя эквивалентами этилат-иона позволяет второй молекуле дийодметана соединить те же два атома углерода через ещё одну метиленовую группу. При этом замыкается четырёхчленное кольцо:

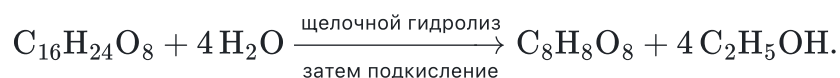
- Атомы углерода кольца 1 и 3 — исходные атомы углерода малонатных фрагментов, каждый из которых несёт две сложноэфирные группы.
- Атомы углерода кольца 2 и 4 — две метиленовые группы, введенные из дийодметана.

Следовательно, продукт — **тетраэтилциклобутан-1,1,3,3-тетракарбоксилат**, $\text{CCOC}(=\text{O})\text{C1}(\text{C}(=\text{O})\text{OCC})\text{CC}(\text{C}(=\text{O})\text{OCC})(\text{C}(=\text{O})\text{OCC})\text{C1}$:



Гидролиз и подкисление заменяют четыре этоксигруппы гидроксильными группами, в результате чего образуется **циклобутан-1,1,3,3-тетракарбоновая кислота**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{C1}(\text{C}(=\text{O})\text{O})\text{CC}(\text{C}(=\text{O})\text{O})(\text{C}(=\text{O})\text{O})\text{C1}$.

Суммарное превращение сложного эфира в кислоту описывается уравнением



При нагревании из каждой геминальной пары удаляется одна карбоксильная группа:



Оставшиеся карбоксильные группы обязательно находятся в **положениях 1 и 3**. Их взаимная ориентация может быть цис или транс; таким образом, указанная смесь продуктов устанавливает, что **В и Е — две циклобутан-1,3-дикарбоновые кислоты**. Соотношение компонентов смеси не указано.

Различение В и Е.

В цис-1,3-изомере обе карбоксильные группы расположены по одну сторону кольца и могут образовать кислородный мостик путём дегидратации. Для образования мостикового ангидрида

с геометрическими ограничениями требуется более высокая температура. В транс-1,3-изомере группы расположены по разные стороны кольца, и он остаётся неизменным в указанных условиях. Таким образом,

В — цис-1,3; Е — транс-1,3.

Различение С и D.

Оставшиеся вещества — цис- и транс-1,2-изомеры. Соседние карбоксильные группы, расположенные по одну сторону кольца, могут легко образовать пятичленный ангидридный цикл, поэтому

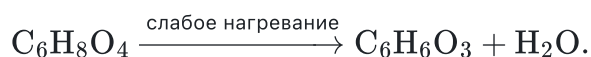
С — цис-1,2; D — транс-1,2.

Цис-1,2-изомер имеет противоположные конфигурации двух стереогенных атомов углерода и является мезо-формой. Транс-1,2-изомер имеет энантиомерные конфигурации ($1R, 2R$) и ($1S, 2S$), поэтому **D — рацемическая форма**.

Квадратные изображения в разделе «Ответы» задают относительные конфигурации. Реальные циклобутановые кольца неплоские; сплошные и штриховые клинья указывают две стороны кольца, а не подразумевают строго плоскую конформацию.

3.2 — Уравнения и объяснение термических реакций

а) Лёгкое образование ангидрида из С



Реагент — цис-циклобутан-1,2-дикарбоновая кислота; продукт — её циклический ангидрид, структура которого приведена выше. Две соседние карбоксильные группы расположены по одну сторону кольца. При дегидратации их карбонильные атомы углерода соединяются через атом кислорода, образуя **пятичленный ангидридный цикл, конденсированный с циклобутановым кольцом**.

б) Образование ангидрида из В при более высокой температуре



Реагент — цис-циклобутан-1,3-дикарбоновая кислота; продукт — её циклический ангидрид. Здесь мостик соединяет противоположные атомы углерода кольца. Цикл, содержащий ангидридную группу, является **шестичленным**, но его геометрия ограничена мостиковым бициклическим каркасом. Эта менее благоприятная геометрия объясняет необходимость более высокой температуры.

Хотя оба ангидрида имеют одинаковую молекулярную формулу, порядок соединения атомов в них различается, как показывают их SMILES.

с) Декарбоксилирование А



Циклобутан-1,1-дикарбоновая кислота подвергается декарбоксилированию по типу малоновой кислоты с образованием циклобутанкарбоновой кислоты. Одна карбоксильная группа замещается водородом, а циклобутановое кольцо сохраняется неизменным. Поэтому один моль **A** выделяет один моль диоксида углерода.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 4: Гидролиз оптически активного сложного эфира C₆H₁₂O₂

Оптически активный сложный эфир (11.6 г) с молекулярной формулой C₆H₁₂O₂ подвергли гидролизу при нагревании с избытком водного раствора гидроксида натрия. После завершения гидролиза щелочную реакционную смесь несколько раз экстрагировали диэтиловым эфиром. Водный раствор не проявлял оптической активности. Объединённые эфирные экстракты высушили безводным сульфатом магния. Эфирный раствор отфильтровали, отогнали из него эфир, а остаток перегнали. Было получено 7.4 г (100 %) жидкости, кипящей при 100 °C.

Вопросы:

1. Напишите структурную формулу сложного эфира.
2. Какова была бы структура сложного эфира с той же молекулярной формулой, т. е. C₆H₁₂O₂, если бы водный раствор, полученный после щелочного гидролиза описанным выше способом, проявлял оптическую активность?
3. Напишите уравнения щелочного гидролиза обоих сложных эфиров раствором гидроксида натрия.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

Приведённые ниже стереохимические записи SMILES изображают по одному из возможных энантиомеров. Замена @ на @@ даёт соответствующие противоположные энантиомеры, которые в равной степени согласуются с приведёнными данными.

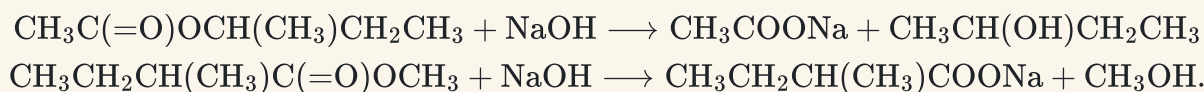
1. **Этаноат бутан-2-ила (втор-бутилацетат)**, CC(=O)O[C@H](C)CC:



2. **Метил-2-метилбутаноат**, CCOC(=O)[C@H](C)CC:



3. Уравнения гидролиза с расставленными коэффициентами:



В первой реакции образуются **этанوات натрия**, $[\text{Na}^+] \cdot \text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$, и **бутан-2-ол**, $\text{O}[\text{C}\text{@H}](\text{C})\text{CC}$. Во второй образуются **2-метилбутанوات натрия**, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}^-]\text{C}(=\text{O})[\text{C}\text{@H}](\text{C})\text{CC}$, и **метанол**, CO . Реагент — **гидроксид натрия**, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$.

Решение

1. Установление строения исходного сложного эфира

При щелочном гидролизе сложного эфира из одного моля эфира образуются один моль спирта и один моль натриевой соли карбоновой кислоты. Нейтральный спирт выделяют из органических экстрактов, тогда как натриевая соль карбоновой кислоты остаётся в водном растворе.

При использовании обычных целочисленных значений атомных масс молярная масса сложного эфира составляет

$$M_{\text{эфира}} = [6(12) + 12(1) + 2(16)] \text{ g mol}^{-1} = 116 \text{ g mol}^{-1}.$$

Следовательно,

$$n_{\text{эфира}} = \frac{11.6 \text{ g}}{116 \text{ g mol}^{-1}} = 0.100 \text{ mol}.$$

Гидролиз и выделение спирта протекают количественно, поэтому

$$n_{\text{спирта}} = 0.100 \text{ mol}, \quad M_{\text{спирта}} = \frac{7.4 \text{ g}}{0.100 \text{ mol}} = 74 \text{ g mol}^{-1}.$$

Степень ненасыщенности сложного эфира равна единице:

$$\text{DBE} = \frac{2(6) + 2 - 12}{2} = 1.$$

Она полностью обусловлена карбонильной группой; следовательно, спиртовой фрагмент является насыщенным и ациклическим. Насыщенный одноатомный спирт имеет формулу $\text{C}_k\text{H}_{2k+2}\text{O}$, откуда

$$M_{\text{спирта}} = (14k + 18) \text{ g mol}^{-1}.$$

Таким образом,

$$k = \frac{74 - 18}{14} = 4,$$

поэтому молекулярная формула спирта — $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.

Четыре из шести атомов углерода сложного эфира принадлежат спиртовому фрагменту, а два оставшихся — кислотному фрагменту. Следовательно, последний должен представлять собой этановатную группу, которая ахиральна. Оптическая активность сложного эфира должна быть обусловлена четырёхуглеродным спиртовым фрагментом.

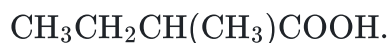
Среди насыщенных четырёхуглеродных спиртов хирален только **бутан-2-ол**, $\text{O}[\text{C}\text{@H}](\text{C})\text{CC}$. Его атом углерода, несущий гидроксильную группу, имеет четыре различных заместителя: гидроксильную группу, водород, метильную и этильную группы. Его температура кипения согласуется с указанным значением 100°C .

Таким образом, сложный эфир — **этанوات бутан-2-ила**, $\text{CC}(=\text{O})\text{O}[\text{C}\text{@H}](\text{C})\text{CC}$. После гидролиза в водной фазе остаётся ахиральный этанват натрия, что объясняет отсутствие у неё оптической активности.

2. Установление строения в случае оптически активного водного раствора

После экстракции спирта оптическая активность водного раствора требует присутствия хирального карбоксилата в нерацемической форме.

Простейшая насыщенная ациклическая монокарбоновая кислота, способная иметь стереогенный атом углерода, — **2-метилбутановая кислота**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})[\text{C}\text{@H}](\text{C})\text{CC}$:



Её стереогенный атом углерода связан с водородом, метильной, этильной и карбоксильной группами — все эти заместители различны. Этот кислотный фрагмент содержит пять атомов углерода.

Поскольку сложный эфир содержит в общей сложности шесть атомов углерода, для группы, происходящей из спирта, остаётся только один. Эта группа должна быть метильной.

Следовательно, искомый сложный эфир — **метил-2-метилбутаноат**, $\text{COC}(=\text{O})[\text{C}\text{@H}](\text{C})\text{CC}$.

При его гидролизе в водной фазе образуется оптически активный 2-метилбутаноат натрия, а в качестве спирта — ахиральный метанол.

3. Уравнения гидролиза и стереохимический результат

При нагревании с водным раствором гидроксида натрия первый сложный эфир вступает в следующую реакцию:



В сложном эфире разрывается связь ацил–кислород; связь между кислородом и стереогенным атомом углерода остаётся неповреждённой. Таким образом, стереогенный центр сохраняется в бутан-2-оле.

Для второго сложного эфира:



Здесь стереогенный центр сохраняется в продукте, происходящем из кислотного фрагмента, — 2-метилбутаноате натрия. В обоих уравнениях на один моль сложного эфира расходуется один моль гидроксида натрия; оба уравнения сбалансированы по числу атомов и заряду.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 5: Растворимость двух солей меди(II) в буферном растворе

Две малорастворимые в воде соли меди(II) органических кислот HA и HB образуют насыщенный раствор в буферном растворе с заданным pH .

Вопросы:

5.1 Какова будет концентрация катионов Cu^+ в растворе, если произведения растворимости этих двух солей равны $K_s(\text{CuA})$ и $K_s(\text{CuB})$, а константы ионизации кислот — $K_a(\text{HA})$ и $K_a(\text{HB})$?

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

• 5.1

$$[\text{Cu}^+] = \sqrt{K_s(\text{CuA}) \left(1 + \frac{h}{K_a(\text{HA})}\right) + K_s(\text{CuB}) \left(1 + \frac{h}{K_a(\text{HB})}\right)}$$

Здесь $h = [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ mol L}^{-1}$ в приближении идеального раствора, причём константы равновесия выражены через концентрации.

Решение

5.1

Пусть $c = [\text{Cu}^+]$ — концентрация иона меди(II) ($[\text{Cu}^+]$), а $h = [\text{H}^+]$ — концентрация иона водорода, или протона ($[\text{H}^+]$).

Структуры органических кислот HA и HB , анионов сопряжённых с ними оснований A^- и B^- , а также их солей не указаны, поэтому им нельзя однозначно присвоить названия и записи SMILES.

Используем подразумеваемую модель равновесия: раствор насыщен по отношению к обеим солям, буфер поддерживает постоянный pH, не внося ни одного из кислотных остатков, а медь остаётся в виде свободных ионов Cu^+ .

Равновесия растворения имеют вид



Следовательно,

$$K_s(\text{CuA}) = c[\text{A}^-], \quad K_s(\text{CuB}) = c[\text{B}^-],$$

и отсюда

$$[\text{A}^-] = \frac{K_s(\text{CuA})}{c}, \quad [\text{B}^-] = \frac{K_s(\text{CuB})}{c}.$$

Равновесия диссоциации кислот имеют вид



Из выражений для их констант следует

$$[\text{HA}] = \frac{h[\text{A}^-]}{K_a(\text{HA})}, \quad [\text{HB}] = \frac{h[\text{B}^-]}{K_a(\text{HB})}.$$

При растворении каждого моля любой из солей в раствор поступают один моль меди и один моль соответствующего кислотного остатка. Протонирование сохраняет общее количество каждого остатка. Таким образом, материальный баланс имеет вид

$$c = [A^-] + [HA] + [B^-] + [HB].$$

Подставляя равновесные выражения, получаем

$$c = \frac{K_s(\text{CuA})}{c} \left(1 + \frac{h}{K_a(\text{HA})} \right) + \frac{K_s(\text{CuB})}{c} \left(1 + \frac{h}{K_a(\text{HB})} \right).$$

Умножая на c и извлекая положительный квадратный корень, получаем

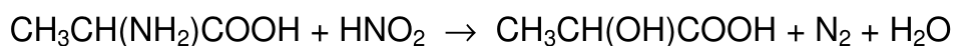
$$[\text{Cu}^+] = \left[K_s(\text{CuA}) \left(1 + \frac{h}{K_a(\text{HA})} \right) + K_s(\text{CuB}) \left(1 + \frac{h}{K_a(\text{HB})} \right) \right]^{1/2}.$$

При выражении констант через концентрации отношение h/K_a безразмерно, а каждое произведение растворимости K_s имеет единицы измерения $\text{mol}^2 \text{L}^{-2}$, что даёт искомую концентрацию в mol L^{-1} . Численные значения не приведены.

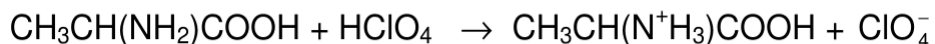
Решение проверено по официальному решению.

Задача 6: Определение глицина

Аминокислоты можно определять, измеряя объём азота, выделяющегося при их реакции с азотистой кислотой (метод Ван-Слайка), например:



Другой метод основан на реакции аминокислот с титрованным раствором хлорной кислоты, например:



Затем избыток хлорной кислоты определяют титрованием титрованным раствором ацетата натрия (титрование проводят в неводном растворе).

К пробе глицина в ледяной уксусной кислоте добавили 50.0 cm^3 0.100 -нормального раствора хлорной кислоты. После реакции избыток хлорной кислоты определили титрованием 0.150 -нормальным титрованным раствором ацетата натрия. Расход раствора составил 16.0 cm^3 .

Задание:

6.1 Каков был бы объём азота, выделившегося при давлении $102\,658 \text{ Па}$ и температуре 20°C , если бы такое же количество пробы анализировали методом Ван-Слайка?

Условие переведено с официального английского текста.

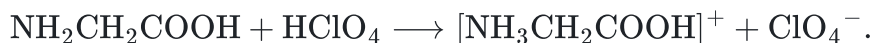
Ответы

- 6.1 Объём азота, $N\#N$, при указанных давлении и температуре составляет 61.7 cm^3 .

Решение

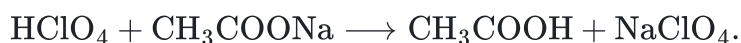
6.1

Глицин, $\text{NCC}(=\text{O})\text{O}$, расходует один моль хлорной кислоты на один моль глицина с образованием иона глициния, $[\text{NH}_3^+]\text{CC}(=\text{O})\text{O}$:



Здесь хлорная кислота — $\text{OCl}(=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$, а перхлорат-ион — $[\text{O}-]\text{Cl}(=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$.

Оставшаяся хлорная кислота реагирует с ацетатом натрия, $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}-] \cdot [\text{Na}^+]$, в мольном соотношении 1:1:



Продуктами являются уксусная кислота, $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$, и перхлорат натрия, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}-]\text{Cl}(=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$.

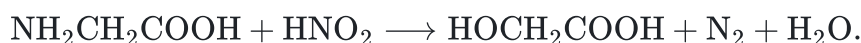
Нормальность выражает концентрацию в эквивалентах на литр. Поэтому количества эквивалентов кислоты, первоначально добавленной и оставшейся после реакции с глицином, равны

$$\begin{aligned} q_{\text{added}} &= (0.100 \text{ eq L}^{-1})(50.0 \times 10^{-3} \text{ L}) = 5.00 \times 10^{-3} \text{ eq}, \\ q_{\text{remaining}} &= (0.150 \text{ eq L}^{-1})(16.0 \times 10^{-3} \text{ L}) = 2.40 \times 10^{-3} \text{ eq}. \end{aligned}$$

Поскольку каждый моль глицина расходует один эквивалент кислоты,

$$n_{\text{glycine}} = \frac{(5.00 - 2.40) \times 10^{-3} \text{ eq}}{1 \text{ eq mol}^{-1}} = 2.60 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

В методе Ван-Слайка глицин реагирует с азотистой кислотой, $\text{ON}=\text{O}$, с образованием гликолевой кислоты (2-гидроксиуксусной кислоты), $\text{OCC}(=\text{O})\text{O}$, азота, $N\#N$, и воды, O :



Таким образом, один моль глицина выделяет один моль газообразного азота; второй атом азота поступает из азотистой кислоты:

$$n(\text{N}_2) = n_{\text{glycine}} = 2.60 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

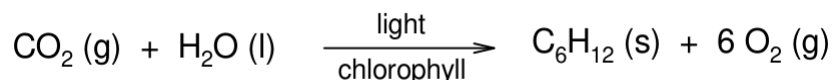
Считая азот идеальным газом, при $T = 20 + 273.15 = 293.15 \text{ K}$ получаем

$$\begin{aligned} V &= \frac{nRT}{p} \\ &= \frac{(2.60 \times 10^{-3} \text{ mol})(8.31446 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(293.15 \text{ K})}{102\,658 \text{ Pa}} \\ &= 6.1731 \times 10^{-5} \text{ m}^3 = \boxed{61.7 \text{ cm}^3}. \end{aligned}$$

Решение проверено по официальному решению. Там, где это решение расходится с официальным, в официальном решении есть ошибка или опечатка.

Задача 7: Фотосинтез, обращённый в гальванический элемент

Фотосинтез можно описать суммарным уравнением:



для которого значения ΔH и ΔS при 25 °C равны:

$$\Delta H = 2.816 \times 10^6 \text{ J}, \quad \Delta S = -182 \text{ J K}^{-1} \quad \text{или}$$

$\Delta H = 2.816 \times 10^6 \text{ J mol}^{-1}$, $\Delta S = -182 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, если значения ΔH и ΔS отнесены к одному молю протекшей реакции.

Представьте, что разработаны электроды, позволяющие избирательно восстанавливать кислород до воды и окислять глюкозу до диоксида углерода в гальваническом элементе, то есть осуществлять процесс, обратный реакции фотосинтеза.

Вопросы:

7.1 Какова будет электродвижущая сила элемента, в котором энергия света преобразуется в электрическую энергию посредством реакции фотосинтеза?

Примечание: В конверте вы найдёте соотношение между электродвижущей силой и изменением свободной энтальпии реакции. (Внимание: Если вы откроете конверт, то потеряете часть баллов.)

7.2 Если бы мы захотели количественно выразить обозначение «свет» в уравнении фотосинтеза, то задали бы вопрос: сколько молей фотонов с длиной волны, например, 500 nm участвует в приведённой выше реакции? Выполните расчёт.

7.3 Рассчитайте электрическую мощность квадратного плавательного бассейна со стороной 10 m, содержащего зелёные водоросли, способные осуществлять реакцию фотосинтеза, если при средней освещённости с площади 1 cm² можно ожидать ток 1 mA.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **7.1:** $E = 1.24 \text{ V}$.
- **7.2:** Приблизительно 12 mol фотонов на моль глюкозы. Идеальная оценка по свободной энергии составляет 12.00 mol; оценка только по энтальпии даёт 11.77 mol.
- **7.3:** $P = 1.24 \times 10^3 \text{ W} = 1.24 \text{ kW}$, при условии, что элемент обеспечивает рассчитанное напряжение при указанной силе тока.

Решение

В тексте продукт назван глюкозой. После исправления очевидных ошибок в напечатанной схеме уравнение реакции фотосинтеза с расставленными коэффициентами имеет вид



Следовательно, приведённые термодинамические величины относятся к образованию одного моля глюкозы.

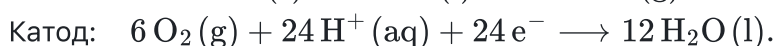
Ниже используются следующие химические частицы: глюкоза, представленная в виде D-глюкозы с открытой цепью записью $\text{O}=\text{C}[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{CO}$; диоксид углерода $\text{O}=\text{C}=\text{O}$; вода O ; молекулярный кислород $\text{O}=\text{O}$; и ион водорода (протон) $[\text{H}^+]$. Запись SMILES глюкозы с открытой цепью задаёт стереохимию её атомов углерода, но не описывает её циклическую форму в твёрдом состоянии или кристаллическую структуру.

7.1 — Электродвижущая сила

В гальваническом элементе протекает обратная реакция:



Для расстановки коэффициентов электродные реакции запишем для кислой среды:



Таким образом, на один моль глюкозы переносится $n = 24$ моль электронов. Тот же результат можно получить, учитывая, что средняя степень окисления шести атомов углерода повышается от 0 в глюкозе до +4 в диоксиде углерода, при этом отдаётся $6 \times 4 = 24$ электрона.

При $T = 298.15 \text{ K}$ изменение энергии Гиббса при фотосинтезе равно

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{photo}} &= \Delta H_{\text{photo}} - T \Delta S_{\text{photo}} \\ &= 2.816 \times 10^6 - (298.15)(-182) \\ &= 2.8702633 \times 10^6 \text{ J mol}^{-1}. \end{aligned}$$

При обращении реакции знак этой величины меняется:

$$\Delta G_{\text{cell}} = -2.8702633 \times 10^6 \text{ J mol}^{-1}.$$

Из выражения для максимальной электрической работы следует соотношение

$$\Delta G_{\text{cell}} = -nFE.$$

Используя $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$, получаем

$$E = \frac{2.8702633 \times 10^6 \text{ J mol}^{-1}}{24(96485 \text{ C mol}^{-1})} = 1.2395 \text{ J C}^{-1}.$$

Следовательно,

$$\boxed{E = 1.24 \text{ V}}.$$

7.2 — Количество фотонов

Энергия фотона равна

$$\varepsilon_{\gamma} = \frac{hc}{\lambda}.$$

Используя $h = 6.62607 \times 10^{-34} \text{ J s}$, $c = 2.99792 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ и $\lambda = 500 \times 10^{-9} \text{ m}$, получаем

$$\varepsilon_{\gamma} = \frac{(6.62607 \times 10^{-34})(2.99792 \times 10^8)}{500 \times 10^{-9}} = 3.97289 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

При $N_A = 6.02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ один моль таких фотонов несёт энергию

$$E_{\gamma, \text{m}} = N_A \varepsilon_\gamma = 2.39253 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1} = 239.253 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Если энергия фотонов идеально преобразуется в химическую свободную энергию, необходимую для фотосинтеза, то количество фотонов, требуемое для образования одного моля глюкозы, равно

$$n_\gamma = \frac{2.8702633 \times 10^6 \text{ J}}{2.39253 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}} = 11.9968 \text{ mol}.$$

Следовательно,

$$n_\gamma \approx 12.0 \text{ mol} \quad \text{на моль глюкозы}.$$

Если же в вопросе подразумевается простое сравнение с энтальпией реакции, то получаем

$$n_{\gamma, H} = \frac{2.816 \times 10^6 \text{ J}}{2.39253 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}} = 11.77 \text{ mol},$$

что также округляется приблизительно до 12 mol. Расчёт по свободной энергии учитывает энтропийный вклад, существенный для обратимой электрической работы. Эти энергетические оценки не определяют фактическую потребность биологического процесса в фотонах.

7.3 — Электрическая мощность бассейна

Освещённая площадь равна

$$A = (10 \text{ m})^2 = 100 \text{ m}^2 = 1.00 \times 10^6 \text{ cm}^2.$$

При указанной плотности тока

$$I = (1.00 \times 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}) (1.00 \times 10^6 \text{ cm}^2) = 1.00 \times 10^3 \text{ A}.$$

Предполагая равномерное освещение и пренебрегая потерями напряжения, получаем

$$P = EI = (1.2395 \text{ V})(1.00 \times 10^3 \text{ A}) = 1.2395 \times 10^3 \text{ W}.$$

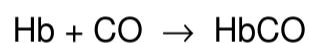
Таким образом,

$$P \approx 1.24 \text{ kW}.$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 8: Монооксид углерода и гемоглобин

Ухудшение состояния окружающей среды проявляется, среди прочего, и в загрязнении воздуха монооксидом углерода. Его наиболее мощным источником являются двигатели внутреннего сгорания. Токсичность монооксида углерода обусловлена тем, что он образует с пигментом крови — гемоглобином (Hb) — соединение карбоксигемоглобин (HbCO):



Химическая связь в карбоксигемоглобине примерно в 200 раз прочнее, чем в оксигемоглобине (HbO_2), образующемся в обычных условиях. В результате гемоглобин не может участвовать в переносе кислорода. Недостаток кислорода начинает ощущаться при содержании монооксида углерода в воздухе от 50 ppm, что соответствует содержанию карбоксигемоглобина в крови 10 %.

Кислород воздуха растворяется в крови в лёгких, и в обычных условиях благодаря дыханию его концентрация поддерживается на уровне $1.6 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$. Концентрация гемоглобина в крови лёгочных капилляров также постоянна и равна $8 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$

Задания:

8.1 Рассчитайте скорость образования оксигемоглобина, если константа скорости равна $k = 2.1 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (при 37°C — нормальной температуре тела).

8.2 В некоторых случаях (при отравлении монооксидом углерода) необходимо увеличить скорость образования оксигемоглобина до $1.1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

а) Рассчитайте необходимую концентрацию кислорода, считая концентрацию гемоглобина в крови постоянной.

б) Предложите практическое решение, исходя из предположения, что концентрация кислорода в крови пропорциональна давлению кислорода, поступающего в лёгкие.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

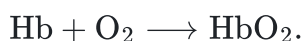
- **8.1:** $v = 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.
- **8.2(a):** $[\text{O}_2] = 6.5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$.
- **8.2(b):** Увеличить **парциальное давление** вдыхаемого кислорода примерно в 4.1 раза по сравнению с нормальным значением, используя обогащённую кислородом газовую смесь или барокамеру. При неизменном составе воздуха необходимое абсолютное общее давление в 4.1 раза выше нормального.

Решение

Участвующие в процессе малые молекулы — это кислород (диоксиген), O_2 , SMILES $\text{O}=\text{O}$, и монооксид углерода, CO , SMILES $[\text{C}-]\#[\text{O}+]$. Гемоглобин (Hb), оксигемоглобин (HbO_2) и карбоксигемоглобин (HbCO) представлены принятыми в задаче упрощёнными обозначениями белка и его комплексов. Их полные молекулярные структуры не указаны, поэтому для этих белковых частиц невозможно привести однозначные полные записи SMILES.

8.1

В упрощённой модели, используемой в задаче, кислород связывается с гемоглобином:



Скорость бимолекулярной реакции образования оксигемоглобина равна

$$v = k[\text{Hb}][\text{O}_2].$$

Подставляя заданные значения, получаем

$$\begin{aligned}v &= (2.1 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) (8 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}) (1.6 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}) \\&= 2.688 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}.\end{aligned}$$

Таким образом,

$$\boxed{v \approx 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}.$$

8.2(a)

При той же температуре k не изменяется. При постоянной концентрации гемоглобина преобразование кинетического уравнения даёт

$$[\text{O}_2]_{\text{required}} = \frac{v_{\text{required}}}{k[\text{Hb}]}.$$

Следовательно,

$$\begin{aligned}\text{required} &= \frac{1.1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}{(2.1 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) (8 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3})} \\&= 6.5476 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.\end{aligned}$$

Отсюда

$$\boxed{[\text{O}_2]_{\text{required}} \approx 6.5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

8.2(b)

Согласно заданной пропорциональности между концентрацией растворённого кислорода и парциальным давлением вдыхаемого кислорода,

$$\frac{p_{\text{O}_2, \text{required}}}{p_{\text{O}_2, \text{normal}}} = \frac{[\text{O}_2]_{\text{required}}}{[\text{O}_2]_{\text{normal}}} = \frac{6.5476 \times 10^{-6}}{1.6 \times 10^{-6}} \approx 4.1.$$

Таким образом,

$$\boxed{p_{\text{O}_2, \text{required}} \approx 4.1 p_{\text{O}_2, \text{normal}}}.$$

Практическое решение заключается в подаче для вдыхания газовой смеси, обогащённой кислородом, что повышает его парциальное давление. Другой вариант — повышение давления вдыхаемого воздуха с помощью барокамеры. Поскольку

$$p_{\text{O}_2} = x_{\text{O}_2} P,$$

где x_{O_2} — мольная доля кислорода, а P — абсолютное общее давление, при использовании воздуха неизменного состава требуется $P_{\text{required}} \approx 4.1 P_{\text{normal}}$.

Решение проверено по официальному решению.